

F REPUBLIQUE FRANCAISE  
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/FR 98/02831



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

REC'D 25 JAN 1999  
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

BEST AVAILABLE COPY

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

20 NOV. 1998

Fait à Paris, le .....

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

SIEGE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



26 bis. rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réserve à l'INPI

# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa  
N° 55-1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

### DATE DE REMISE DES PIÈCES

13 JAN 1998

### N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 00258 -

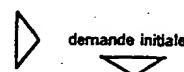
### DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

### DATE DE DÉPÔT

13 JAN. 1998

### 2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention  demande divisionnaire  
 certificat d'utilité  transformation d'une demande de brevet européen



### demande initiale

### brevet d'invention

### Établissement du rapport de recherche

différé  immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance  oui  non

### Titre de l'invention (200 caractères maximum)

Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en œuvre cette composition

### 3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

L'OREAL

Nationalité (s) Française

Adresse (s) complète (s)

Pays

4, rue Royale  
75008 PARIS

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

### 4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui  non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

### 5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

### 6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTIÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

### 7 DIVISIONS antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

### 8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

L. MISZPUTEN

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



## DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

OA98013/SG

## BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9800258

## TITRE DE L'INVENTION :

**Composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et procédé de teinture mettant en œuvre cette composition**

## LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**L'OREAL**

## DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**LANG Gérard**  
**51 bis rue Robert Thomas**  
**95390 SAINT PRIX**

**COTTERET Jean**  
**13 rue du Pré Rousellin**  
**78480 VERNEUIL SUR SEINE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

27 AVRIL 1998 - LAURENT MISZPUTEN

## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRÉ CETTE COMPOSITION

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres 5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique, et au moins une enzyme de type laccase, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant un ou plusieurs précurseurs pour la coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylénediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Ces colorants 15 d'oxydation, (bases d'oxydation), sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases 20 d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des 25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans 30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour 10 inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des 15 systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation, ou au moins un précurseur de 20 mélanine, en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des 25 colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (unisson), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de 30 nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant

au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique convenablement sélectionné (base d'oxydation et/ou coupleur), et au moins une enzyme de type laccase.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

5

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

10

- au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation hétérocycliques et les coupleurs hétérocycliques, et
- au moins une enzyme de type laccase,

15

l'adite composition étant exempte de coupleur hétérocyclique choisi par les composés indoliques, indoliniques, les pyridines monocycliques et les phénazines.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes et chromatiques. Les colorations obtenues avec la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention présentent par ailleurs une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

25

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

30

La ou les laccases utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, animale, microbienne ou obtenues par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2 694 018.

5 On peut notamment citer les laccases extraites d'Anacardiacées, de Podocarpacées, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, de Persea americana, de Catharenthus roseus, de Musa sp., de Malus pumila, de Gingko biloba, et de Monotropa hypopithys (sucepin).

10 Parmi les laccases d'origine microbienne (notamment fongique), ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola et de Rhus vernicifera telles que décrites par exemples dans les demandes de brevet FR-A-2 112 549 et  
15 EP-A-504005 ; les laccases décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple les laccases de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, et leurs variantes.

20 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases utilisées conformément à l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de la syringaldazine en condition aérobie comme indiquée dans la demande WO97/37633. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1 mmole de syringaldazine par minute à un pH de 5,5 et à une température de 30°C. L'unité U correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance de 0,001 par minute, à une longueur d'onde de 530 nm, en utilisant la syringaldazine comme substrat, à 30°C et à un pH de 6,5.

La quantité de laccase(s) présente dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention variera en fonction de la nature de la ou des laccases utilisées. De façon préférentielle, la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu environ (soit entre 10000 et  $4.10^6$  unités U environ) pour 100 g de composition tinctoriale.

10

Parmi les bases d'oxydation hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétraminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide, ainsi que les dérivés pyrazolopyrimidiniques tels que la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

20

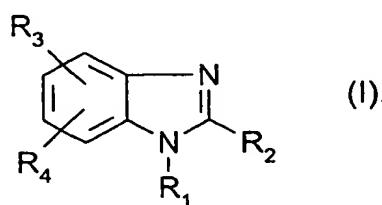
Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets ou demandes de brevet DE 3 843 892, DE 4 133 957, DE 4 234 886, DE 4 234 887, FR 2 733 749, FR 2 735 685, WO 94/08969 et

WO 94/08970, comme le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 5 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les coupleurs hétérocycliques utilisables dans la composition tinctoriale prête à l'emploi selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 20 Parmi les dérivés de benzimidazole utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



25

dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou phényle,

R<sub>3</sub> représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

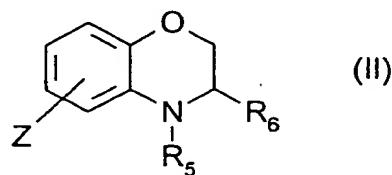
$R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;

sous réserve que :

- lorsque  $R_3$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- 5 - lorsque  $R_3$  occupe la position 4, alors  $R_4$  occupe la position 7,
- lorsque  $R_3$  occupe la position 5, alors  $R_4$  occupe la position 6.

Parmi les dérivés de benzimidazole de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 10 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 15 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de benzomorpholine utilisables à titre de coupleurs hétérocycliques dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à 20 l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés de formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



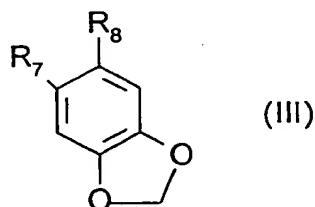
dans laquelle :

- 25  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,
- Z représente un radical hydroxyle ou amino.

Parmi les dérivés de benzomorpholine de formule (II) ci-dessus, on peut plus 30 particulièrement citer la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la N-méthyl 6-hydroxy

1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de sésamol utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut particulièrement citer les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10 dans laquelle :

$R_7$  désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl( $C_1-C_4$ )amino, monohydroxyalkyl( $C_1-C_4$ )amino ou polyhydroxyalkyl( $C_2-C_4$ )amino,

$R_8$  désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ .

15 Parmi les dérivés de sésamol de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les dérivés pyrazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : FR 2 075 583, EP-A-119 860, EP-A-285 274, EP-A-244 160, EP-A-578 248, GB 1 458 377, US 3 227 554, US 3 419 391, US 3 061 432, 25 US 4 500 630, US 3 725 067, US 3 926 631, US 5 457 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 84/162548, JP 84/171956, JP 85/33552, JP 85/43659, JP 85/172982, JP 85/190779 ainsi que dans les publications suivantes : Chem. Ber. 32, 797 (1899), Chem. Ber. 89, 2550, (1956), J. Chem. Soc. Perkin trans I,

2047, (1977), J. Prakt. Chem., 320, 533, (1978) ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- 5 - le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ,
- 10 - le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrrolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5 256 526, EP-A-557 851, EP-A-578 248, EP-A-518 238,

- 20 EP-A-456 226, EP-A-488 909, EP-A-488 248, et dans les publications suivantes :
  - D.R. Liljegren Ber. 1964, 3436 ;
  - E.J. Browne, J.C.S., 1962, 5149 ;
  - P. Magnus, J.A.C.S., 1990, 112, 2465 ;
  - P. Magnus, J.A.C.S., 1987, 109, 2711 ;
- 25 - Angew. Chem. 1960, 72, 956 ;
  - et Rec. Trav. Chim. 1961, 80, 1075 ; dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés pyrrolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :

- 30 - le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés imidazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus 5 particulièrement citer les composés décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : US 5,441,863 ; JP 62-279 337 ; JP 06-236 011 et JP 07-092 632, dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

10 A titre de dérivés imidazolo-azoliques, on peut tout particulièrement citer :  
- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,  
- le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,  
et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet suivante : EP-A-304001 dont l'enseignement fait partie intégrante de la présente demande.

20 A titre de dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut tout particulièrement citer :  
- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,  
- le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,  
- le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,  
25 - le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,  
- le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,  
- 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,  
et leurs sels d'addition avec un acide.

30 Parmi les dérivés de pyrazolin-3,5-diones utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les

demandes de brevets et brevets suivants : JP 07-036159, JP 07-084348 et US 4 128 425, et dans les publications suivantes :

- L. WYZGOWSKA, Acta. Pol. Pharm. 1982, 39 (1-3), 83.
- E. HANNIG, Pharmazie, 1980, 35 (4), 231
- 5 - M. H. ELNAGDI, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (6), 1830, 1973
- G. CARDILLO, Gazz. Chim. Ital. 1966, 96, (8-9), 973.

dont les enseignements font partie intégrante de la présente demande.

A titre de dérivés de pyrazolin-3,5-diones, on peut tout particulièrement citer :

- 10 - la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
- la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,
- et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 325 375 dont l'enseignement fait partie intégrante de la présente demande.

20 Parmi les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans la demande de brevet JP 07 244 361 et dans J. Heterocycl. Chem. 16, 13, (1979).

25 Parmi les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques et S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques utilisables à titre de coupleur hétérocyclique dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les documents suivants :

- JP 07 09 84 89 ;
- 30 - Khim. Geterotsilk. Soedin, 1967, p. 93 ;
- J. Prakt. Chem., 318, 1976, p. 12 ;
- Indian J. Heterocycl. Chem. 1995, 5 (2), p. 135 ;

- Acta. Pol. Pharm. 1995, 52 (5), 415 ;
- Heterocycl. Commun. 1995, 1 (4), 297 ;
- Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), 1994, 327 (12), 825.

5 Le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques, c'est à dire le ou les bases d'oxydation hétérocycliques et/ou le ou les coupleurs hétérocycliques, représentent de préférence de 0,0001 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation hétérocycliques définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation benzénique et/ou au moins un coupleur benzénique et/ou au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15

Parmi les bases d'oxydation benzéniques pouvant être présentes à titre additionnel dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les orthophénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation benzéniques représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

25

Parmi les coupleurs benzéniques pouvant être présents à titre additionnel dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs benzéniques représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

5

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

10

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

15

Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase soit suffisante. Il est généralement compris entre 4 et 11 environ, et de préférence entre 6 et 9 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

20

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemples des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents épaississants, des vitamines.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions 5 envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser 10 une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques et éventuellement le ou les colorants d'oxydation additionnels et la ou les enzymes de type laccase sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute 15 oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie 20 précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au 25 shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

30

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une

composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation hétérocycliques et les coupleurs hétérocycliques tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont 10 un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

15

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

**EXEMPLE DE TEINTURE**

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

5

COMPOSITION	1	2
Sulfate de 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine (base d'oxydation hétérocyclique)	0,65	-
Paraphénylènediamine (base d'oxydation benzénique)	-	0,20
Résorcine (couleur benzénique)	0,30	-
Monochlorhydrate de 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline (couleur hétérocyclique)	-	0,37
Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg vendue par la société Sigma	1,8	1,8
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(\*) : Support de teinture commun :

10 - Ethanol 20,0 g

- Alkyl ( $C_8-C_{10}$ ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC 4,8 g M.A.

- Agent de pH q.s. pH = 6,5

15 Chacune des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes, à une température de 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, puis séchés.

20 Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond clair acajou cuivré
2	Blond clair

Dans les compositions tinctoriales décrites ci-dessus, la laccase de *Rhus vernicifera* à 180 unités / mg, vendue par la société Sigma peut être remplacée par 1,0 g de laccase de *Pyricularia orizae* à 100 unités / mg vendue par la société ICN.

**REVENDICATIONS**

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
  - au moins un colorant d'oxydation choisi parmi les bases d'oxydation hétérocycliques et les coupleurs hétérocycliques, et
  - 10 - au moins une enzyme de type laccase,

ladite composition étant exempte de coupleur hétérocyclique choisi parmi les composés indoliques, indoliniques, les pyridines monocycliques et les phénazines.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases d'origine végétale, animale, microbienne ou obtenues par biotechnologie.
- 20 3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine végétale et choisie parmi les laccases extraites d'Anacardiacees, de Podocarpacées, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp. , de Daucus carota, de Vinca minor, de Persea americana, de Catharenthus roseus, de Musa sp., de Malus pumila, de Gingko biloba, et de Monotropa hypopithys.
- 25 4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la laccase est d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.
- 30 5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la laccase est choisie parmi les laccases de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de

Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani, de Pyricularia orizae, et leurs variantes.

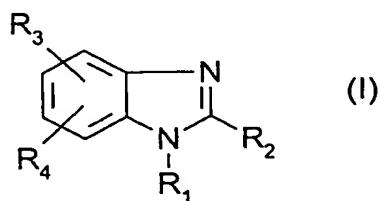
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 5 caractérisée par le fait que la quantité de laccase(s) est comprise entre 0,5 et 200 Lacu pour 100 g de composition tinctoriale.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, 10 caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.
8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les dérivés 15 pyrimidiniques sont choisis parmi la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, les dérivés pyrazolopyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les dérivés 20 pyrazolopyrimidiniques sont choisis parmi la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5-diméthyl 25 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol, le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol, le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]- 30 pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, la 3-amino-7-β-hydroxyéthylamino-5-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl 35 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N-7, N-7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazoliques sont choisis parmi le 4,5-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 5 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-tert-butyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényle) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 10 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs hétérocycliques sont choisis parmi les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-diones, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



25

dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène; un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou phényle,

R<sub>3</sub> représente un radical hydroxyle, amino ou méthoxy,

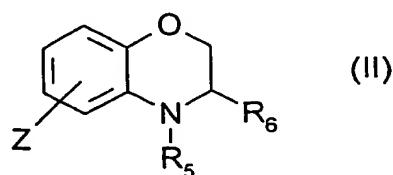
$R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, méthoxy ou alkyle en  $C_1-C_4$  ;

sous réserve que :

- lorsque  $R_3$  désigne un radical amino, alors il occupe la position 4,
- 5 - lorsque  $R_3$  occupe la position 4, alors  $R_4$  occupe la position 7,
- lorsque  $R_3$  occupe la position 5, alors  $R_4$  occupe la position 6.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les dérivés de benzimidazole sont choisis le 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino benzimidazole, le 4-hydroxy 7-méthyl benzimidazole, le 4-hydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 1-butyl 4-hydroxy benzimidazole, le 4-amino 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-dihydroxy benzimidazole, le 5-hydroxy 6-méthoxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy benzimidazole, le 4,7-dihydroxy 1-méthyl benzimidazole, le 4,7-diméthoxy benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 1-méthyl 15 benzimidazole, le 5,6-dihydroxy 2-méthyl benzimidazole, le 5,6-diméthoxy benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

14. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi les composés de formule (II) suivante, et 20 leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

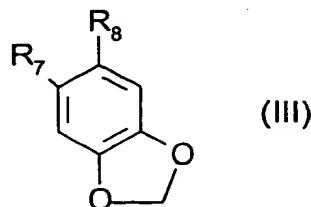
25  $R_5$  et  $R_6$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$Z$  représente un radical hydroxyle ou amino.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que les dérivés de benzomorpholine sont choisis parmi la 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la

N-méthyl 6-hydroxy 1,4-benzomorpholine, la 6-amino 1,4-benzomorpholine, et leurs sels d'addition avec un acide.

16. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

10      R<sub>7</sub> désigne un radical hydroxyle, amino, alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, monohydroxyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino ou polyhydroxyalkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)amino,  
 R<sub>8</sub> désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les dérivés de sésamol sont choisis parmi le 2-bromo 4,5-méthylènedioxy phénol, la 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy aniline, le 2-(β-hydroxyéthyl)amino 4,5-méthylènedioxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés pyrazolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole,
- 25      - le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]- 1,2,4-triazole ,
- le 7-chloro-2,6-diméthylpyrazolo[1,5-b]-1,2,4-triazole,
- le 3,6-diméthyl-pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,
- le 6-phényl-3-méthylthio- pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole,

- le 6-amino- pyrazolo [1,5-a] benzimidazole,  
et leurs sels d'addition avec un acide.

19. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés  
5 pyrrolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 5-cyano-4-éthoxycarbonyl-8-méthyl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 5-cyano-8-méthyl-4-phényl pyrrolo [1,2-b]-1,2,4-triazole,
- le 7-amido-6-éthoxycarbonyl pyrrolo [1,2-a]- benzimidazole,

et leurs sels d'addition avec un acide.

10

20. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés  
imidazolo-azoliques sont choisis parmi :

- le 7,8-dicyano-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,
- le 7,8-dicyano-4-méthyl-imidazolo- [3,2-a]- imidazole,

15 et leurs sels d'addition avec un acide.

21. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés  
pyrazolo-pyrimidiniques sont choisis parmi :

- le pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2,5-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-méthyl-6-éthoxycarbonyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-méthyl-5-méthoxyméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- le 2-ter-butyl-5-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-7-one,
- 2,7-diméthyl pyrazolo [1,5-a] pyrimidin-5-one,

25 et leurs sels d'addition avec un acide.

22. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les dérivés  
de pyrazolin-3,5-diones sont choisis parmi :

- la 1,2-diphényl pyrazolin-3,5-dione,
- la 1,2-diéthyl pyrazolin-3,5-dione,

et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques représentent de 0,0001 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

5

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation benzénique choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les orthophénylènediamines, les para-aminophénols, les orthoaminophénols, et leurs sels d'addition avec un acide et/ou au moins un coupleur benzénique choisi parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou au moins un colorant direct.

15

26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

20

27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.

25

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 4 et 11.

30 29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi

telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une  
5 étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation hétérocyclique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1, 7 à 24 et 26 et, d'autre part, une composition (B) renfermant,  
10 dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase,  
puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que  
15 définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 30.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**